

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Keiji SAISHO, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **December 21, 2001**

For: **NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL**



Handwritten: #1, 3-4-02

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

December 21, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-389685, filed December 22, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of these applications be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
McLELAND & NAUGHTON, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Stephen G. Adrian".

Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 011730
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/II

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC811 U.S. PTO
10/024393
12/21/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月22日

出願番号
Application Number:

特願2000-389685

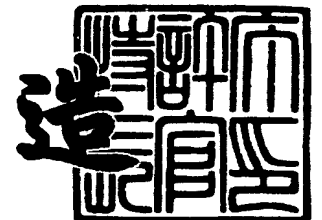
出願人
Applicant(s):

三洋電機株式会社
旭化成株式会社

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3102435

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1000028

【提出日】 平成12年12月22日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 最相 圭司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 渡辺 浩志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 中根 育朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 生川 訓

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町515 旭化成工業株式会社内

【氏名】 辻岡 則夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101823

【弁理士】

【氏名又は名称】 大前 要

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039295

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9504451

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 非水電解質二次電池
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有する非水電解質二次電池において

前記セパレータには、リチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記貫通孔は前記正負極間を直線状で結ぶ構造である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記貫通孔は前記正負極間を最短で結ぶ構造である、請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記貫通孔の直径が $5 \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 ないし 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記貫通孔の直径が $100 \mu\text{m}$ 以下であり、望ましくは $70 \mu\text{m}$ 以下である請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記貫通孔の直径が $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 前記貫通孔の直径が $30 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】 前記貫通孔の割合が $1 \text{ 個} / \text{cm}^2$ 以上である、請求項 1 ないし 7 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】 前記セパレータと前記正負極活物質との間に導電性ポリマーを有する、請求項 1 ないし 8 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】 リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有する非水電解質二次電池において、

前記セパレータには、直径が $5\mu\text{m}$ 以上の貫通孔が形成されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵離脱可能な正負極活物質および非水電解質を用いた非水電解質二次電池に関し、より詳しくは安全性を高めた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノートパソコン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しているが、このような状況にあって、軽量かつ高容量の非水電解質二次電池の利用が拡大している。

【0003】

非水電解質二次電池は、正負極間でのリチウムの移動により充放電を行う電池であり、この種の電池には、一般にリチウムイオンを挿入離脱することができる炭素系材料（負極活物質）と、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガ酸リチウム等の遷移金属酸化物（正極活物質）と、リチウム塩を含む非水電解質が使用されている。このような構成の非水電解質二次電池は、適正な範囲で充放電が行われている限り優れた充放電特性を示す。

【0004】

しかしながら、過剰充電された場合には、負極で吸蔵しきれないリチウムイオンが負極上で金属リチウムとして析出し、この析出物が針状（デンドライト）に発達し、遂にはセパレータを突き破って正極に達し内部短絡を引き起こす。そして、従来の非水電解質二次電池では、十分に成長したデンドライトが一気にセパレータを突き破るため、セパレータが大きく損傷されるとともに、内部短絡により電池性能が害されるほどに電池温度が上昇する。

【0005】

また、過充電により正極の電位が高まる結果（例えば 5V を越えて上昇する）

、正極において電解液の分解が生じる。電解液の分解は、電解液不足とともに電池内圧の上昇を招き、これに上記電池温度が加わると電極活物質と電解液との急激な反応を招くことになる。

【0006】

このため、従来の非水電解質二次電池においては、別途で作製した保護回路を組み込み、電池電圧が過度に上昇したときには電流を遮断する等して電池の安全性を担保している。しかし、保護回路の組み込みは、電池価格の上昇を招くとともに、電池の一層の小型・軽量化を図る上での障害になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、保護回路を別個に組み込むことなく、電池本来の機構を利用した手段でもって、電池の小型化、軽量化、低コスト化を図りつつ安全性を向上させることができる非水電解質二次電池の提供を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明は下記構成を採用する。

請求項1に記載の発明は、リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有する非水電解質二次電池において、前記セパレータには、リチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されていることを特徴とする。

【0009】

過充電状態で負極の容量以上に正極からリチウムが放出された場合や、低温で負極の活性が低下している状態で充電を行った場合には、負極上にリチウムデンドライトが析出する。このリチウムデンドライトが発生した初期（デンドライトが十分に成長する前）に、リチウムデンドライトがセパレータを挿通して正負極間を結び通電すれば、短絡状態となってそれ以上充電反応が進行せず、且つリチウムデンドライトが細い状態であるので、電池電圧や温度上昇等による電池の安全性の低下を抑制することが可能である。

したがって、上記構成の如く、セパレータにリチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されていれば、リチウムデンドライトが発生した初期に正負極間が通電され、電池の安全性の低下を抑制することが可能となる。

【0010】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔は前記正負極間を直線状で結ぶ構造であることを特徴とする。

このように、貫通孔が前記正負極間を直線状で結んでいれば、リチウムデンドライトが円滑に成長することができるので、リチウムデンドライトのより発生初期において正負極間での通電が可能となって、電池の安全性が一層向上する。

【0011】

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔は前記正負極間を最短で結ぶ構造であることを特徴とする。

上記構成であれば、リチウムデンドライトのより一層発生初期において正負極間での通電が可能となるので、電池の安全性がより一層向上する。

【0012】

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔の直径が $5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

このように規制するのは、貫通孔の直径が $5\mu\text{m}$ 以上であれば、リチウムデンドライトの横方向（基板と平行方向）への成長が大きい場合においても、正負極間を容易に結ぶことが可能となるからである。

【0013】

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔の直径が $100\mu\text{m}$ 以下であり、望ましくは $70\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

このように規制するのは、貫通孔の直径が $100\mu\text{m}$ 以下であると、通常の使用状態（過充電状態等でない状態）において、内部短絡を生じる可能性が減少し、貫通孔の直径が $70\mu\text{m}$ 以下であると、通常の使用状態において、内部短絡を確実に防止できるからである。

【0014】

請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔の直径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

このように規制するのは、貫通孔の直径が $50\mu\text{m}$ 以下であると、電池の温度上昇が発生した場合に、ポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータが溶解し、正負極間の通電を妨げるというシャットダウン機構が円滑に働くので、電池の安全性をより向上させることができるからである。

【0015】

請求項7に記載の発明は、請求項5に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔の直径が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

このように規制するのは、貫通孔の直径が $30\mu\text{m}$ 以下であると、自己放電による劣化を抑制できるので、高温保存時において、電池電圧の変化及び厚みの増加量が少なくなるからである。

【0016】

請求項8に記載の発明は、請求項1ないし7に記載の非水電解質二次電池において、前記貫通孔の割合が $1\text{個}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする。

このように規制するのは、貫通孔が $1\text{個}/\text{cm}^2$ 以上の密度で存在すれば、負極上にランダムに発生したりチウムデンドライトによる通電を、より初期に発生させることが可能となり、且つ複数箇所で通電されるので、各通電箇所における負荷が減少し、安全性を一層向上させることができるからである。

【0017】

請求項9に記載の発明は、請求項1ないし8に記載の非水電解質二次電池において、前記セパレータと前記正負極活物質との間に導電性ポリマーを有することを特徴とする。

二次電池では充放電サイクルを繰り返すことにより、極板からの活物質の剥落や、電解液の分解による堆積物が発生する。これがセパレータ上の貫通孔を塞いだ場合、リチウムデンドライトによる通電を阻害する。しかし、上記構成の如く、セパレータと活物質の間に導電性ポリマーが存在していれば、剥落物のセパレータ上への堆積等が発生しないため、充放電サイクルを繰り返した場合であっても電池作製初期と同レベルで、通電機構を維持することが可能となる。

【0018】

請求項10に記載の発明は、リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有する非水電解質二次電池において、前記セパレータには、直径が $5\mu\text{m}$ 以上の貫通孔が形成されていることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、実施例と実験により説明する。

(実施例)

実施例にかかる非水電解質二次電池を、次のようにして作製した。

【0020】

〈正極の作製〉

炭酸リチウム(Li_2CO_3)と酸化コバルト(Co_3O_4)とを $700\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成して正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を作製した。このコバルト酸リチウムと、導電助剤としての黒鉛およびケッチェンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で $90:3:2:5$ の割合で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解して活物質ペーストとした。

【0021】

この活物質ペーストをドクターブレード法により厚み $20\mu\text{m}$ のアルミ箔(金属芯体)の両面に均一に塗布した後、加熱した乾燥機中を通過させて、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で真空乾燥することにより、ペースト作製時に必要であった有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが 0.17mm になるようにロールプレス機により圧延して正極を作製した。

【0022】

〈負極の作製〉

リチウムイオンを吸蔵・脱離することのできる天然黒鉛からなる負極活物質と、結着剤としてのフッ素樹脂とを、質量比で $95:5$ の割合で混合し、これをN

ーメチルー2-ピロリドンに溶解してペーストとした。このペーストをドクターブレード法により金属芯体としての銅箔（厚み $20\mu\text{m}$ ）の両面に均一に塗布した後、加熱した乾燥機中を通過させて、 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で真空乾燥することにより、ペースト作製時に必要であった有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが 0.14mm になるようにロールプレス機により圧延して負極を作製した。

【0023】

〈セパレータの作製〉

粉末シリカ表面にエステルを吸着させたものと、ポリエチレン粉末とを混合し、溶融押出法により製膜を行って、厚さ $200\mu\text{m}$ のシートを得た。次いで、得られたシートを、 20% の苛性ソーダ水溶液と有機溶媒に浸漬して、シリカ粉末とエステルとを抽出除去し、更に水洗乾燥した後、MD方向、TD方向に延伸して、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜を得た。このポリエチレン製微多孔膜に対して、発振波長 248nm のKrFエキシマレーザー、及び $10\mu\text{m}$ 孔径の細孔を有するステンレス製マスクを使用して、貫通孔を形成した。尚、このようにして形成された貫通孔の方向と、孔径と、密度とは、以下の通りである。

【0024】

・貫通孔の方向：正負極間を最短で結ぶ方向〔図7（a）に示すように、負極表面に対する角度 $\theta = 90^{\circ}$ 〕

・貫通孔の孔径： $10\mu\text{m}$

・貫通孔の密度： $2\text{個}/\text{cm}^2$

【0025】

〈電解液の調製〉

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比 $3:7$ となるように混合した混合溶媒に、 LiPF_6 （電解質塩）を 1モル/リットル 濃度に溶解した溶液を電解液とした。

【0026】

〈電池ケースの作製〉

ポリエチレンテレフタレートフィルム、アルミニウムフィルム等が積層された

ラミネートシートを用いて筒状の外装体を作製し、これを電池ケースとした。

【0027】

〈電池の組み立て〉

図1～3に基づいて電池の組み立方法を説明する。先ず正極5の芯体に正極集電タブ7を取付け、負極6の芯体に負極集電タブ8を取り付けた後、正負電極間に上記セパレータを介装し、巻取り機で渦巻き状に巻いた。この後、その最外周をテープで止め、扁平に押しつぶして板状渦巻電極体1とした。

【0028】

板状渦巻電極体1を筒状のラミネート外装体3の収納空間2内に、正負集電タブ7・8が外側に突き出るようにして収納し、正負集電タブ7・8側の開口4aを加熱溶着した。次いで、もう一方の開口から上記電解液を5ml注液した後、当該開口を同様に加熱溶着し封止(4b)し、実施例1にかかる非水電解質二次電池を作製した。この電池の実容量は500mAhである。なお、4cはラミネート材を筒状とするときの溶着部位を示す。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Aと称する。

【0029】

(比較例)

平均2 μ mの微多孔を有する(この大きさでは、リチウムデンドライトを挿通することができない)ポリエチレン製微多孔膜をセパレータとして用いたこと以外は、上記実施例と同様にして比較例にかかる非水電解質二次電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Xと称する。

【0030】

(過充電試験)

上記本発明電池A及び比較電池Xに対し、電流値500mA(1C)で5時間の過充電を行った。そして、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図4に示し、また、電池の膨らみ程度と封止部の状態を調べたので、その結果を表1に示す。

【0031】

【表 1】

電池の種類	電池厚みの増加量 (mm)	封止部の形状変化
本発明電池 A	0. 5 8	変化なし
比較電池 X	2 3. 5 6	開口

【0 0 3 2】

図 4 及び表 1 に示すように、リチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されたセパレータを用いた本発明電池 A は、充電深度が 1 5 0 % に到達した付近で電位は一定となり、また、電池の膨張が僅か (0. 5 8 mm) であり、封止部の異常が認められなかった。これに対して、比較電池 X はリチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されていない通常のポリエチレン製微多孔膜を用いているので、充電の進行に伴い電池電圧の上昇が発生した後、電圧低下が発生し、また、2 3. 5 6 mm という大幅な膨張が認められ、更に、封止部に剥がれが認められた。なお、封止部の剥がれは電池の密閉性が害されたことを意味する。

【0 0 3 3】

この結果は次のように考えられる。比較電池 X では、過充電の結果、正極電位が電解液の分解開始電位以上になったために、正極において電解液の分解が生じ、この時発生する分解ガスにより電池が膨張して、封止部が開口したものと考えられる。また、電池の変形により電池内部でショートが発生し、これにより電池電圧の上昇が発生した後、電池電圧が 0 V まで低下したものと考えられる。

【0 0 3 4】

これに対して、本発明電池 A では、過充電の初期において、負極上に発生したリチウムデンドライトが貫通孔を通じて正極に到達して、内部短絡が生じ、これ以上の過充電が進まなかったために、正極電位の上昇は停止し、電解液の分解によるガス発生量が顕著に少なくなったものと考えられる。なお、過充電の初期に発生する析出物は微細であるので、これによる内部短絡であると、一気に過大な電流が流れることはない。よって、電池温度の上昇が少ない。

尚、上記のような効果は、内部圧力の変化に対して容易に変形の発生するアル

ミラミネート外装体を用いた電池において特に有用である。

【0035】

(実験の部)

図4及び表1の結果から、リチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されているセパレータを用いると過充電に伴う電池内圧の上昇を抑制できることが確認できたので、以下では他の条件についての検討を行った。

【0036】

〔実験1〕

実験1では、負極活物質の種類と過充電特性との関係を調べた。具体的には、表2に示すように、負極活物質として、シリコン又は酸化スズを用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池B1、B2）を作製した。そして、実施例1と同様な過充電試験を行い、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図5に示す。尚、負極は単位面積当たりの容量がそれぞれ等しくなるよう理論容量から塗布厚みを決定し、そして、正負極容量比（負極容量／正極容量）が1.1となるよう調整した。

【0037】

【表2】

電池の種類	負極活物質の種類
本発明電池A	黒鉛
本発明電池B1	シリコン
本発明電池B2	酸化スズ

【0038】

図5から明らかなように、本発明電池A及び本発明電池B1、B2においては、全て、充電深度150%付近から電池電圧が平坦になる様子が観測された。これは正負極容量比が一定であるため、正極の充電深度が等しい状態で全ての負極上でリチウムデンドライトの析出が発生するためであると考えられる。尚、平坦になる電池電圧が各電池で異なっているのは、満充電状態での負極の電位が異なるためであるものと考えられる。

また、ここでは詳細に示さないが、正極活物質としてコバルト酸リチウムに変えてニッケル酸リチウム、或いはマンガン酸リチウムを用いた場合にも同様の結果が得られることを実験により確認している。

【0039】

〔実験2〕

実験2では、貫通孔の作製方法と過充電特性との関係を調べた。具体的には、表3に示すように、貫通孔の作製方法として、電気処理法又は針での機械法を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池C1、C2）を作製した。そして、実施例1と同様な過充電試験を行い、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図6に示す。尚、電気処理法は、グロー放電法又は大気圧低温プラズマ処理法等によって行われるが、本実験では大気圧低温プラズマ処理法により実験した。

【0040】

【表3】

電池の種類	貫通孔の作製方法
本発明電池A	KrFエキシマレーザ
本発明電池C1	大気圧低温プラズマ処理法
本発明電池C2	針での機械法

【0041】

図6から明らかなように、本発明電池A及び本発明電池C1、C2においては、全て、充電深度150%付近から電池電圧が4.6～4.7Vで一定となり、試験終了後の電池についても変形はほとんど発生していなかったことが認められた。このことから、孔の作製方法には関係なく、セパレータにリチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されていれば、リチウムデンドライトによる通電が発生することが判明した。

尚、ここでは詳細に示さないが、同様の孔を有するポリエチレンテレフタレート製不織布をセパレータとして用いた場合にも同様の結果が得られることを実験により確認した。

【 0 0 4 2 】

〔実験 3〕

実験 3 では、貫通孔の方向と過充電特性との関係を調べた。具体的には、表 4 に示すように、貫通孔の方向を、負極表面に対する角度 $\theta = 60^\circ$ 、 45° 、 30° としたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池 D 1 ～ D 3）を作製した。そして、実施例 1 と同様な過充電試験を行い、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図 8 に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 4】

電池の種類	貫通孔の方向	
本発明電池 A	負極表面に対する角度 $\theta = 90^\circ$ 〔正負極を最短で結ぶ方向であり、図 7 (a) を参照〕	
本発明電池 D 1	負極表面に対する角度 $\theta = 60^\circ$ 〔図 7 (b) を参照〕	
本発明電池 D 2	負極表面に対する角度 $\theta = 45^\circ$ 〔図 7 (c) を参照〕	
本発明電池 D 3	負極表面に対する角度 $\theta = 30^\circ$ 〔図 7 (d) を参照〕	

【 0 0 4 4 】

図 8 から明らかなように、本発明電池 A では充電深度 150% 付近から電池電圧が 4.6 ～ 4.7 V で平坦になることが認められた。これに対し、本発明電池 D 1 ～ D 3 では電池電圧の平坦化の開始する充電深度が 160%、175%、185% と徐々に深くなっていき、平坦化した電池電圧も約 0.1 V ずつ上昇していくことが認められた。これは、セパレータ上の貫通孔の角度が、正負極間を最短で結ぶ方向に対して増加していくことにより、貫通孔の長さが増加していくため、リチウムデンドライトが正負極間を結ぶには一層成長する必要性が生じ、より充電が進行した状態に到達するまでデンドライトによる通電が発生しないことによるものと考えられる。

【 0 0 4 5 】

〔実験 4〕

実験 4 では、貫通孔の孔径と過充電特性との関係を調べた。具体的には、表 5 に示すように、貫通孔の孔径を、 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$

m、100 μ m、200 μ mとしたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池E1～E7）を作製した。そして、実施例1と同様な過充電試験を行い、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図9に示す。尚、貫通孔の孔径は、KrFエキシマレーザでの処理時にステンレス製マスクの孔径を変えることにより変化させた。

【0046】

【表5】

電池の種類	貫通孔の孔径
本発明電池E1	3 μ m
本発明電池E2	5 μ m
本発明電池A	10 μ m
本発明電池E3	20 μ m
本発明電池E4	30 μ m
本発明電池E5	50 μ m
本発明電池E6	100 μ m
本発明電池E7	200 μ m
比較電池X	通常微多孔膜

【0047】

図9から明らかなように、貫通孔の孔径が5 μ m以上の本発明電池A、E2～E7では、充電深度150%付近から電池電圧の平坦化が生じ、電池電圧も4.5～4.7Vでほぼ一定の値を示した。これに対し、貫通孔の孔径が3 μ mの本発明電池E1では、充電の進行に伴い電池電圧は上昇し、約220%の充電深度において充電電源の上限値である12Vに到達したことが認められた。

【0048】

これは、過充電状態で負極上に析出するリチウムデンドライトがセパレータを通じて正極に到達する場合、ある程度の直径を有する針状結晶として成長する。したがって、貫通孔の孔径が小さ過ぎると（5 μ m未満になると）、リチウムデンドライトはセパレータ中へ成長していくことが困難となることがあるため、正

負極間での通電を発生させることができない場合がある。この結果、過充電反応がある程度進行して、正極電位の上昇が発生する。一方、貫通孔の孔径が大きくなると（ $5\mu\text{m}$ 以上になると）、貫通孔の大きさに関わらず、貫通孔の存在により金属リチウムによる内部導通が円滑に発生するものと考えられる。

尚、通常の微多孔膜を使用した比較電池 X では、電圧上昇によるガス発生が引き起こす電池の変形によりショートが発生することが認められた。

【0049】

〔実験5〕

実験5では、貫通孔の孔径と不良率との関係を調べた。具体的には、表6に示すように、貫通孔の孔径を、 $5\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池 F1～F7）を作製した。そして、耐電圧特性における不良率を調べたので、その結果を表6及び図10に示す。尚、電池の個数は、各電池500個である。

【0050】

【表6】

電池の種類	貫通孔の孔径	不良率
本発明電池 F1	$5\mu\text{m}$	0%
本発明電池 A	$10\mu\text{m}$	0%
本発明電池 F2	$20\mu\text{m}$	0%
本発明電池 F3	$30\mu\text{m}$	0%
本発明電池 F4	$50\mu\text{m}$	0%
本発明電池 F5	$70\mu\text{m}$	0%
本発明電池 F6	$100\mu\text{m}$	0.2%
本発明電池 F7	$200\mu\text{m}$	2.5%

【0051】

表6及び図10から明らかなように、貫通孔の孔径が $70\mu\text{m}$ 以下の本発明電

池 F 1 ~ F 5、A 1 では不良が全く発生せず、また、貫通孔の孔径が $100\ \mu\text{m}$ の本発明電池 F 6 では若干の不良が発生したが、実用上問題のないレベルであったのに対して、貫通孔の孔径が $200\ \mu\text{m}$ の本発明電池 F 7 では想当数の不良が発生し、実用上、若干問題があるレベルであった。

【 0 0 5 2 】

そこで、このような不良が発生する原因を調べたところ、貫通孔の孔径が大きな電池では、セパレータの機械的強度が大きく低下するため、巻き取り体（電極体）作製時に加わるテンションによりセパレータに部分破断が発生し、電池内部でショートが発生するということを、不良発生電池を分解することにより確認できた。

【 0 0 5 3 】

〔実験 6〕

実験 6 では、高温保存時における時間と内部抵抗との関係を調べた。具体的には、表 7 に示すように、貫通孔の孔径を、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 、 $70\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池 G 1 ~ G 5）を作製した。そして、各電池を電池電圧を 4.2 V 満充電状態にした後、 150°C まで加熱し、その後 150°C で保存した場合の時間と内部抵抗との関係を調べたので、その結果を図 11 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 7】

電池の種類	貫通孔の孔径
本発明電池 G 1	$5\ \mu\text{m}$
本発明電池 G 2	$30\ \mu\text{m}$
本発明電池 G 3	$50\ \mu\text{m}$
本発明電池 G 4	$70\ \mu\text{m}$
本発明電池 G 5	$100\ \mu\text{m}$

【 0 0 5 5 】

図 11 から明らかなように、貫通孔の孔径が $50\ \mu\text{m}$ 以下の本発明電池 G 1 ~

G 3 では、加熱開始後、約 1 時間経過した時点で急激に内部抵抗が増加したのに対して、貫通孔の孔径が $70\ \mu\text{m}$ 以上の本発明電池 G 4、G 5 では、加熱による温度上昇に伴う内部抵抗の増加は穏やかであり、約 $130\ \text{m}\Omega$ で一定値となることが認められた。

【 0 0 5 6 】

ここで、電池の温度上昇が発生した場合、ポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータが溶解し、正負極間の通電を妨げるというシャットダウン機構はセパレータに求められる重要な機能である。貫通孔の孔径が小さい場合には、溶解した周囲のポリエチレンが貫通孔を塞ぐことが可能である。しかし、所定値以上の孔径 ($50\ \mu\text{m}$ を越える孔径) を有する貫通孔が存在する場合には、溶解した周囲のポリエチレンが貫通孔を塞ぐことができず、加熱によるシャットダウンを起こすことが物理的に不可能になる。このため、外部短絡による急激な温度上昇発生時などにおいて、通常微多孔部分はシャットダウンが発生するが、貫通孔部分では貫通孔が存在したままの状態であることにより、完全にシャットダウンを起こすものと比べて、電池の安全性が低下するおそれがあるという問題を生じる。

【 0 0 5 7 】

〔実験 7〕

実験 7 では、貫通孔の孔径と電圧変化及び厚み増加との関係を調べた。具体的には、表 8 に示すように、貫通孔の孔径を、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池 H 1 ～ H 3）を作製した。そして、各電池を放電状態で 60°C の恒温槽中に 20 日間保存し、このときの電池電圧の変化及び電池厚みの増加量を調べたので、その結果を表 8 に示す。

【 0 0 5 8 】

【表 8】

電池の種類	貫通孔の孔径	電池電圧の変化	厚みの増加量
本発明電池 H 1	5 μ m	- 0 . 3 2 V	0 . 0 2 5 mm
本発明電池 A	1 0 μ m	- 0 . 3 4 V	0 . 0 2 8 mm
本発明電池 H 2	3 0 μ m	- 0 . 3 5 V	0 . 0 3 0 mm
本発明電池 H 3	5 0 μ m	- 1 . 5 6 V	0 . 3 5 8 mm
比較電池 X	通常微多孔膜	- 0 . 2 8 V	0 . 0 2 3 mm

【0059】

表 8 から明らかなように、貫通孔の孔径が 3 0 μ m 以下の本発明電池 A、H 1、H 2 では、電池電圧の変化及び電池厚みの増加量において、比較電池 X と遜色なく、貫通孔の存在による劣化の進行は認められないのに対して、貫通孔の孔径が 5 0 μ m の本発明電池 H 3 では、電池電圧の変化及び電池厚みの増加量とも、比較電池 X に比べて著しく増加していることが認められる。

【0060】

これにより、貫通孔の孔径の増加により、保存時の自己放電による劣化は大きくなる傾向があることが分かるが、貫通孔の孔径が 3 0 μ m 以下の範囲では実用上問題となるような劣化は発生しないのに対して、貫通孔の孔径が 3 0 μ m を越えると実用上問題となるような劣化を発生することが分かる。

尚、このような実験結果となる理由の詳細については現段階では判明していないが、貫通孔を通じた電解液中でのリチウムイオンの電気泳動発生の容易性の差異や、極板から剥離した活物質の影響ではないかと推測される。

【0061】

〔実験 8〕

実験 8 では、貫通孔の密度と過充電特性との関係を調べた。具体的には、表 9 に示すように、貫通孔の密度を、0 . 5 個 / cm^2 、1 個 / cm^2 、1 . 5 個 / cm^2 、4 個 / cm^2 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池 J 1 ~ J 4）を作製した。そして、実施例 1 と同様な過充電試験を行い、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図 1 2 に示す

尚、貫通孔は全て均一に分散される構造である。

【0062】

【表9】

電池の種類	貫通孔の密度
本発明電池 J 1	0.5 個 / cm^2
本発明電池 J 2	1 個 / cm^2
本発明電池 A	1.5 個 / cm^2
本発明電池 J 3	2 個 / cm^2
本発明電池 J 4	4 個 / cm^2
比較電池 X	通常微多孔膜

【0063】

図12から明らかなように、本発明電池A、J2～J4では、電池電圧の平坦化が観測されたが、貫通孔の密度が増加するにつれて平坦化の開始する充電深度は浅くなり、電池電圧もより低くなっていった。これに対して、本発明電池J1では、充電の進行につれて電池電圧は上昇し、充電深度230%付近で充電電源の上限値である12Vに到達したことが認められた。これは、過充電状態で負極上に発生するリチウムデンドライトは、析出初期において負極表面に均一に発生するのではなく、反応活性な部位において選択的に析出を開始する。この析出したデンドライトとセパレータに形成された貫通孔とが対応している場合には、デンドライトはセパレータを通じて正極に到達することが可能となる。そして、このデンドライトの析出と貫通孔とが対応するには、1個 / cm^2 以上の密度で貫通孔が存在しているのが望ましく、1個 / cm^2 未満の密度であれば、析出初期のデンドライトが正極に到達することができず、電池電位が上昇するものと考えられる。

尚、通常の微多孔膜を使用した比較電池Xでは、電池電圧上昇によるガス発生が引き起こす電池の変形によりショートが発生することが認められた。

【0064】

〔実験9〕

実験 9 では、電解液を用いた電池及びゲルポリマーを用いた電池と過充電特性との関係を調べた。具体的には、表 1 0 に示すように、電解質としてポリエチレンオキシド系ゲルポリマーを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池（本発明電池 K）を作製した。そして、この電池について、室温での充放電サイクルを 5 0 0 サイクル実施した後、及び作製後サイクルを行っていない状態で、実施例 1 と同様な過充電試験を行い、過充電量と電池電圧との関係を調べたので、その結果を図 1 3 に示す。尚、ポリエチレンオキシド系ゲルポリマーは、実施例 1 と同様の電解液とモノマーとを、体積比で 1 2 : 1 の割合で保持したものを用いた。

【 0 0 6 5 】

【表 1 0】

電池の種類	電解質	充放電サイクル
本発明電池 A	液	サイクルなし及び 5 0 0 サイクル
本発明電池 K	ゲルポリマー	サイクルなし及び 5 0 0 サイクル

【 0 0 6 6 】

図 1 3 から明らかなように、ゲルポリマーを使用した本発明電池 K では、5 0 0 サイクル実施した後及び作製後サイクルを行っていない状態に係わらず、充電深度 2 0 0 % 付近で電池電圧の平坦化が発生し、且つ平坦化した電池電圧も 4 . 7 V 付近であった。これに対して、電解液を用いた本発明電池 A では、作製後サイクルを行っていない状態では充電深度 1 5 0 % 付近から電池電圧の平坦化が発生し、且つ平坦化した電池電圧も 4 . 7 V 付近であったのに対して、5 0 0 サイクル実施した後では充電深度 1 4 0 % 付近で電池電圧の平坦化が発生し、且つ平坦化した電池電圧も 4 . 9 V と上昇していることが認められた。

【 0 0 6 7 】

そこで、サイクル前後の電池を解体したところ、電解液を単独で用いた本発明電池 A では、充放電サイクルにより発生する電解液の分解による堆積物や、剥落した活物質がセパレータ上に堆積している様子が確認された。これに対して、ゲ

ルポリマーを用いた本発明電池Kでは、分解による生成物や剥落した活物質はゲルポリマーによって保持されており、セパレータ上に堆積している様子はほとんど観測されなかった。

【0068】

本発明電池Aの如く、セパレータ上に堆積物等が付着した場合には、貫通孔を塞いでしまう。このため過充電状態で負極上に発生したリチウムデンドライトが正極に到達するためには、通常以上に成長する必要がある。この成長に必要な充電が進行するためには、電池電圧が平坦化する充電深度は深くなり、電池電圧も充電反応が進行するために上昇する。これに対して、本発明電池Kの如く、セパレータ上に堆積物等が付着しない場合には、貫通孔を塞いでしまうことがないので、上記の不都合が回避される。この結果、上記のような実験結果となったものと考えられる。

【0069】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、内部短絡を積極的に利用して過充電を防止する本発明によると、特別な部材を用いることなくして、自己完結的に過充電に起因する電池温度の上昇や、電池内でのガス発生を抑制することができる。よって、本発明によると、信頼性、安全性に優れた非水電解質二次電池を安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1にかかる板状渦巻電極体を示す図である。

【図2】

実施例1にかかるラミネート外装体を示す断面図である。

【図3】

実施例1にかかる非水電解質二次電池の正面図である。

【図4】

本発明電池A及び比較電池Xにおける過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図 5】

実験 1 における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図 6】

実験 2 における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図 7】

本発明電池 A 及び本発明電池 D 1 ～ D 3 における、貫通孔の方向を模式的に示す説明図である。

【図 8】

実験 3 における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図 9】

実験 4 における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図 1 0】

実験 5 における孔径と不良率との関係を示すグラフである。

【図 1 1】

実験 6 における時間と内部抵抗との関係を示すグラフである。

【図 1 2】

実験 8 における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

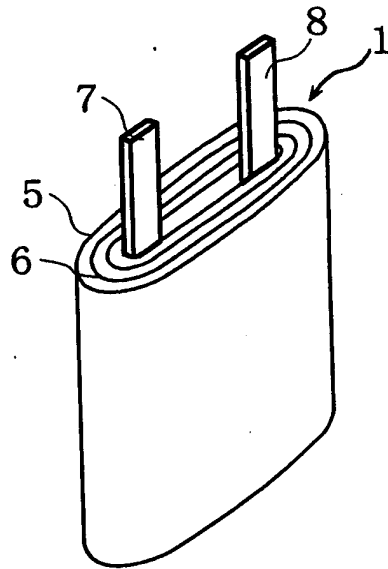
【図 1 3】

実験 9 における過充電量と電池電圧との関係を示すグラフである。

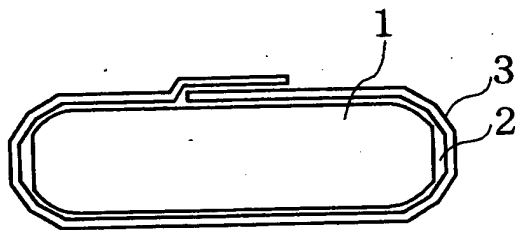
【書類名】

図面

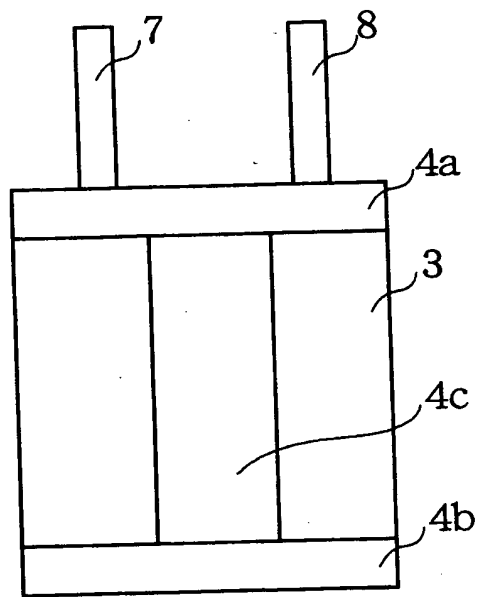
【図 1】



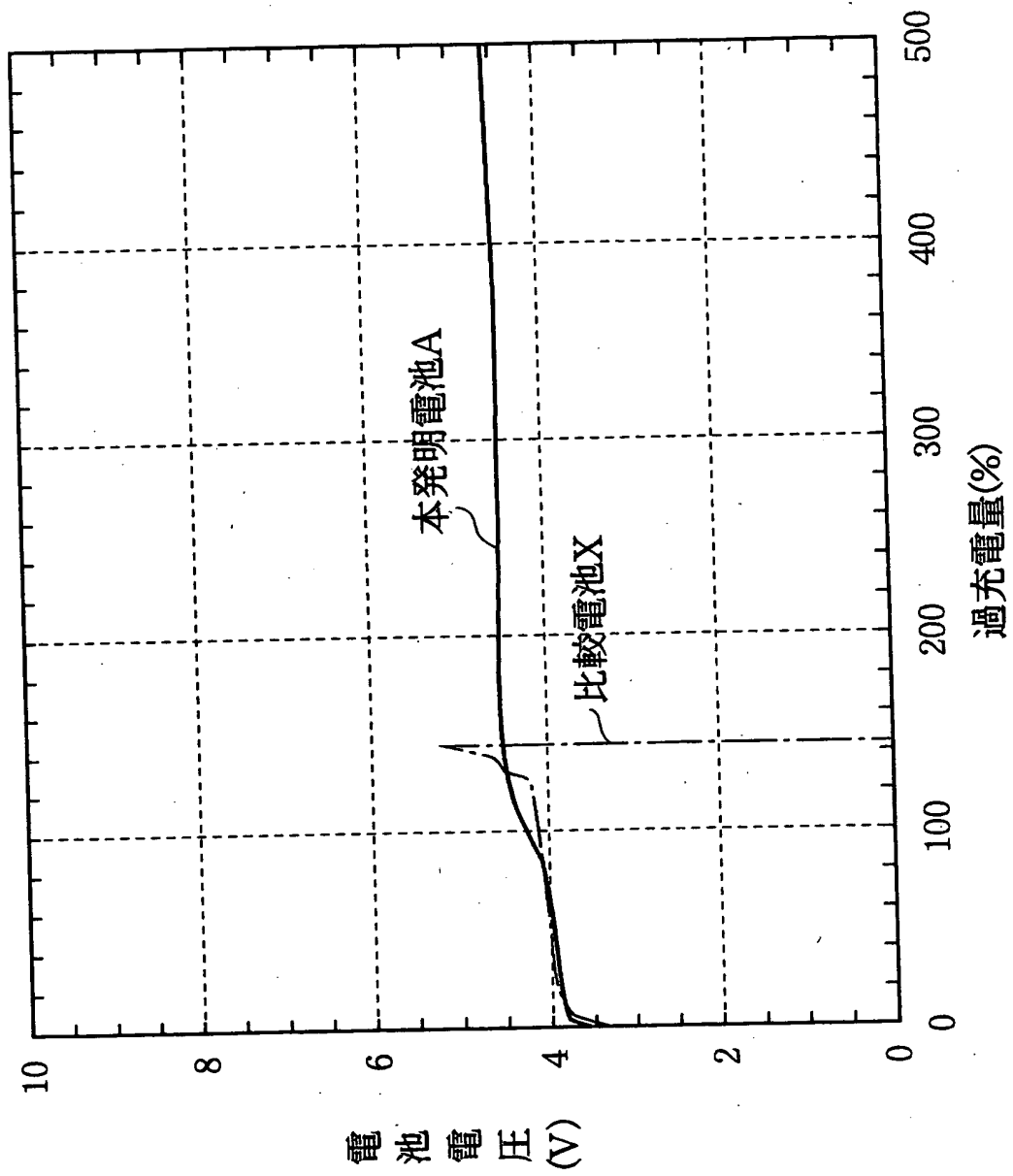
【図 2】



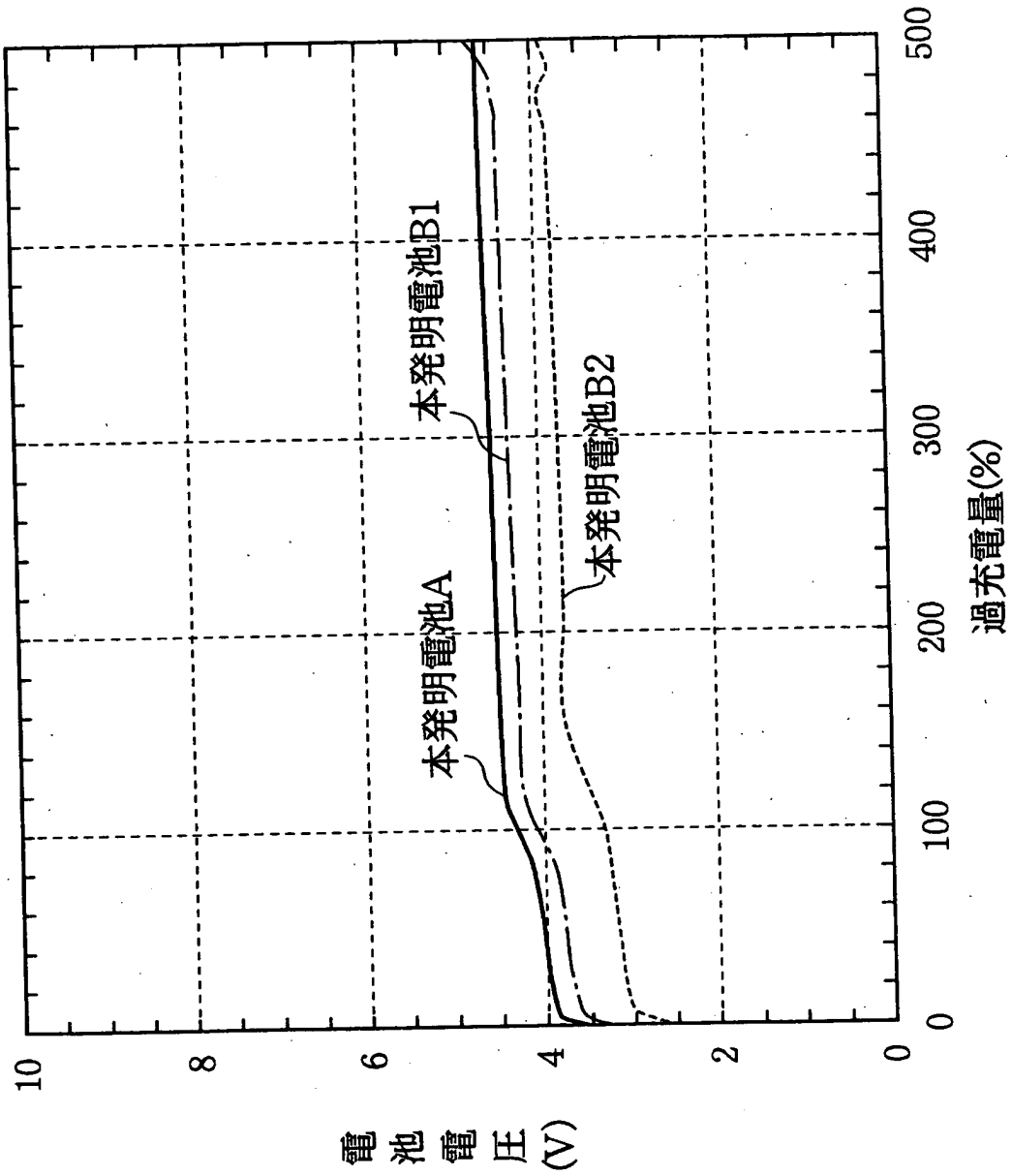
【図 3】



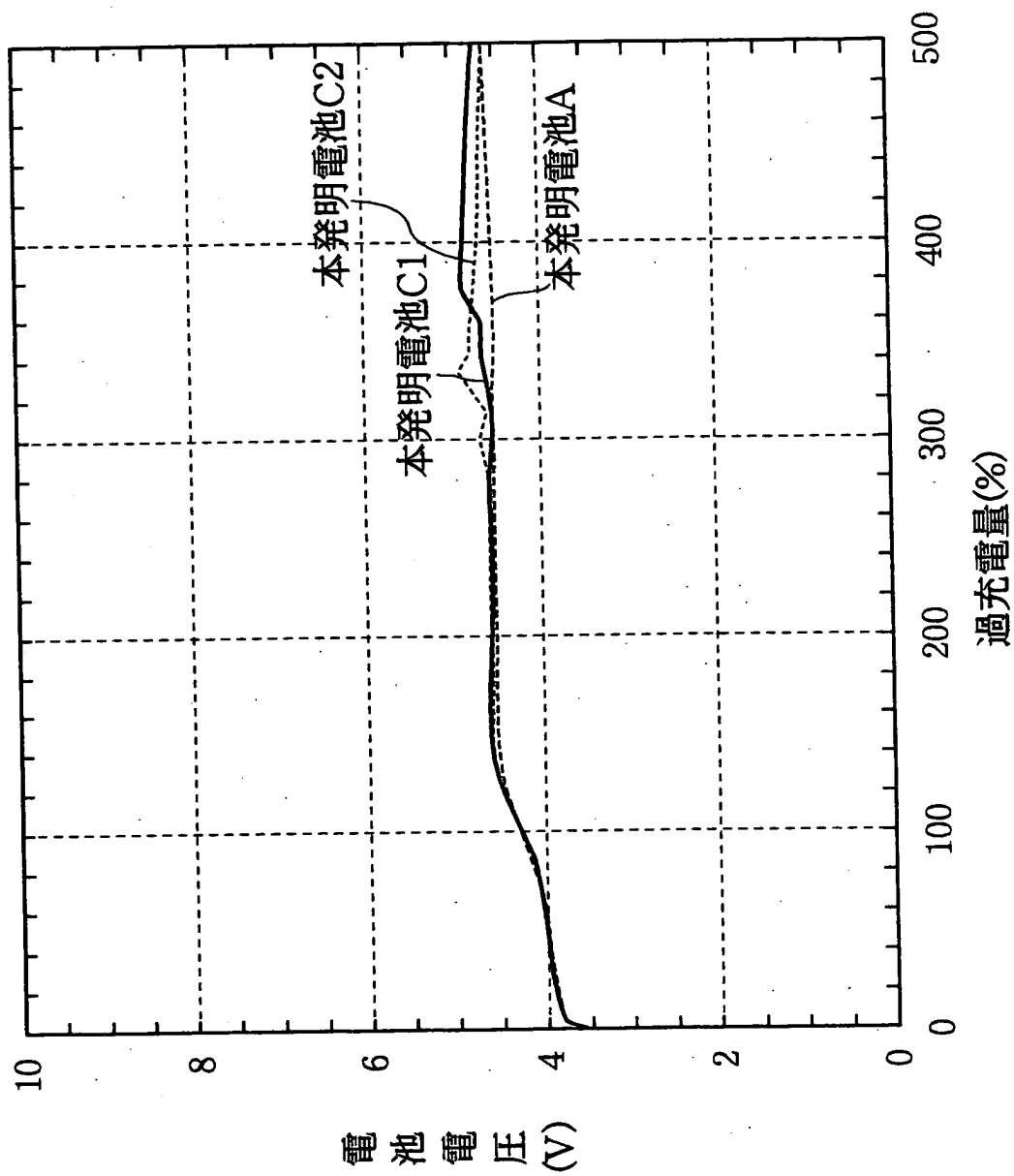
【図4】



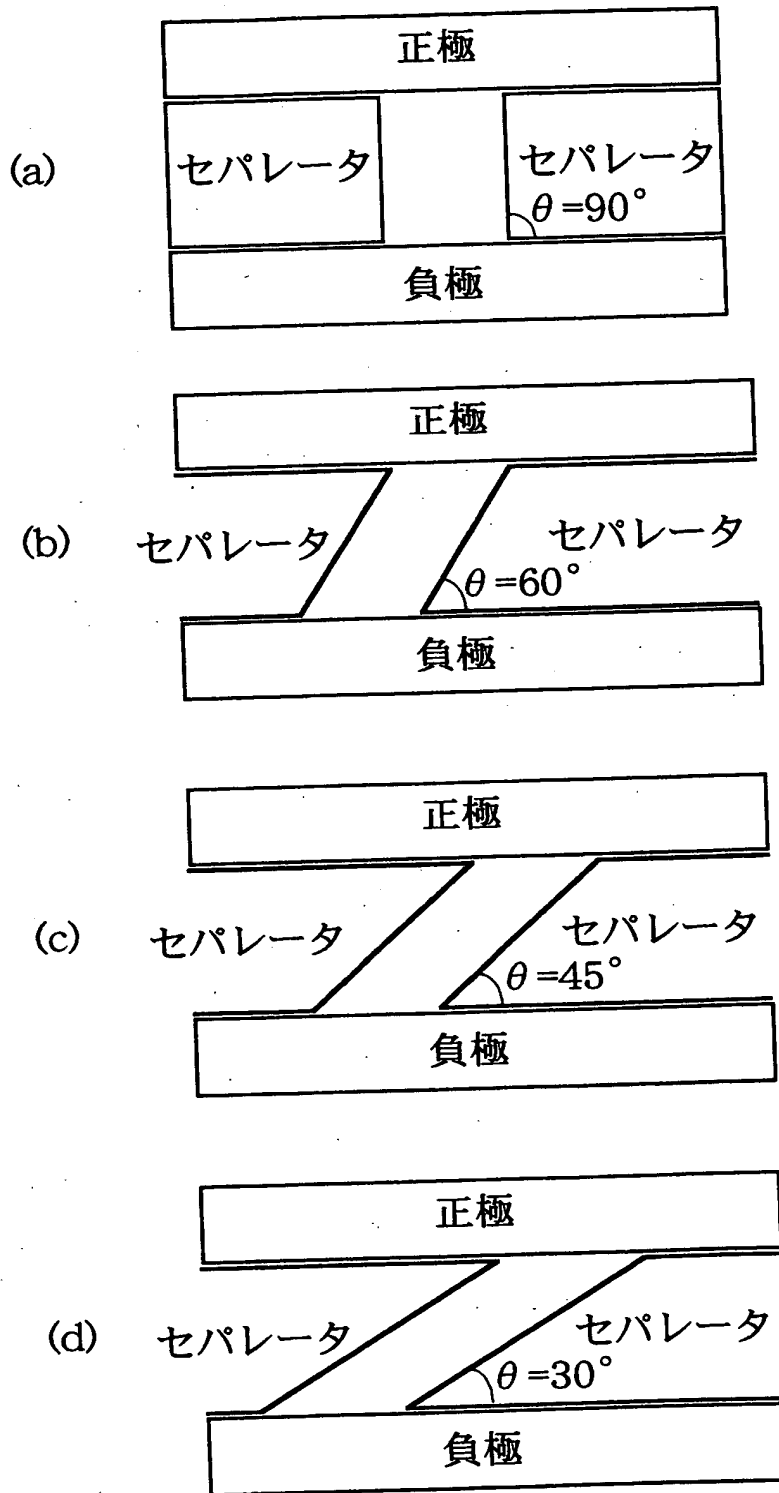
【図5】



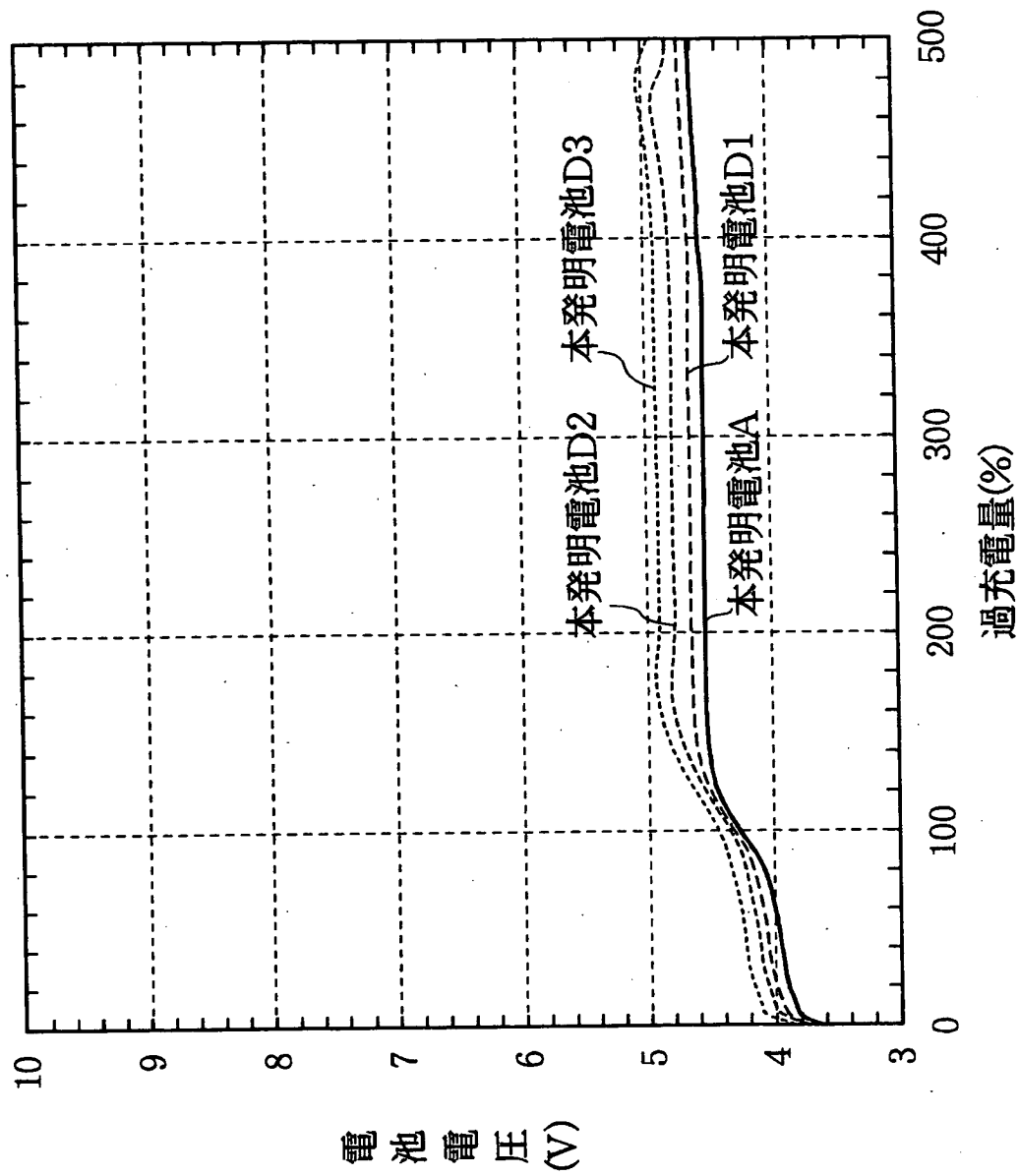
【図6】



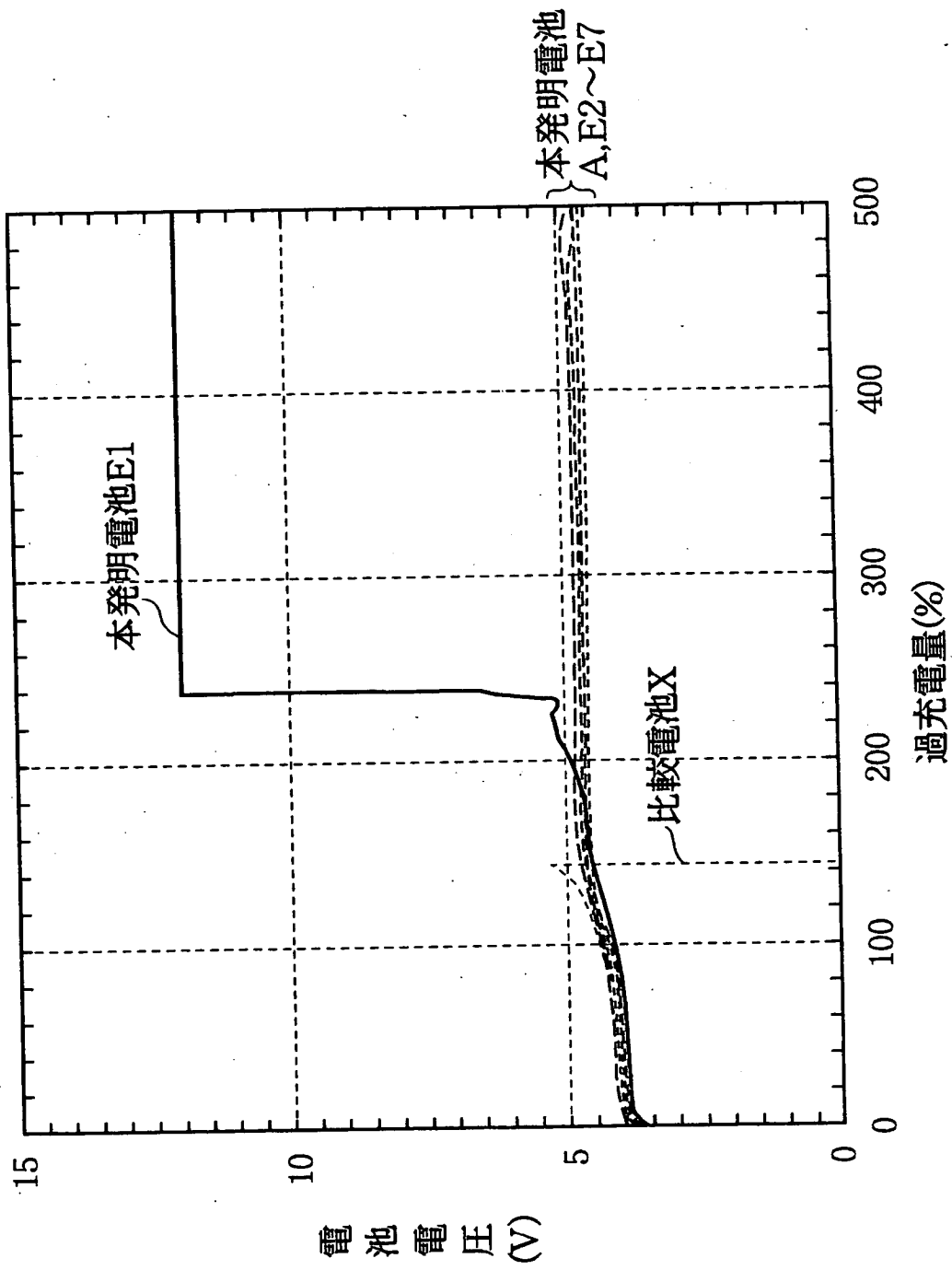
【図 7】



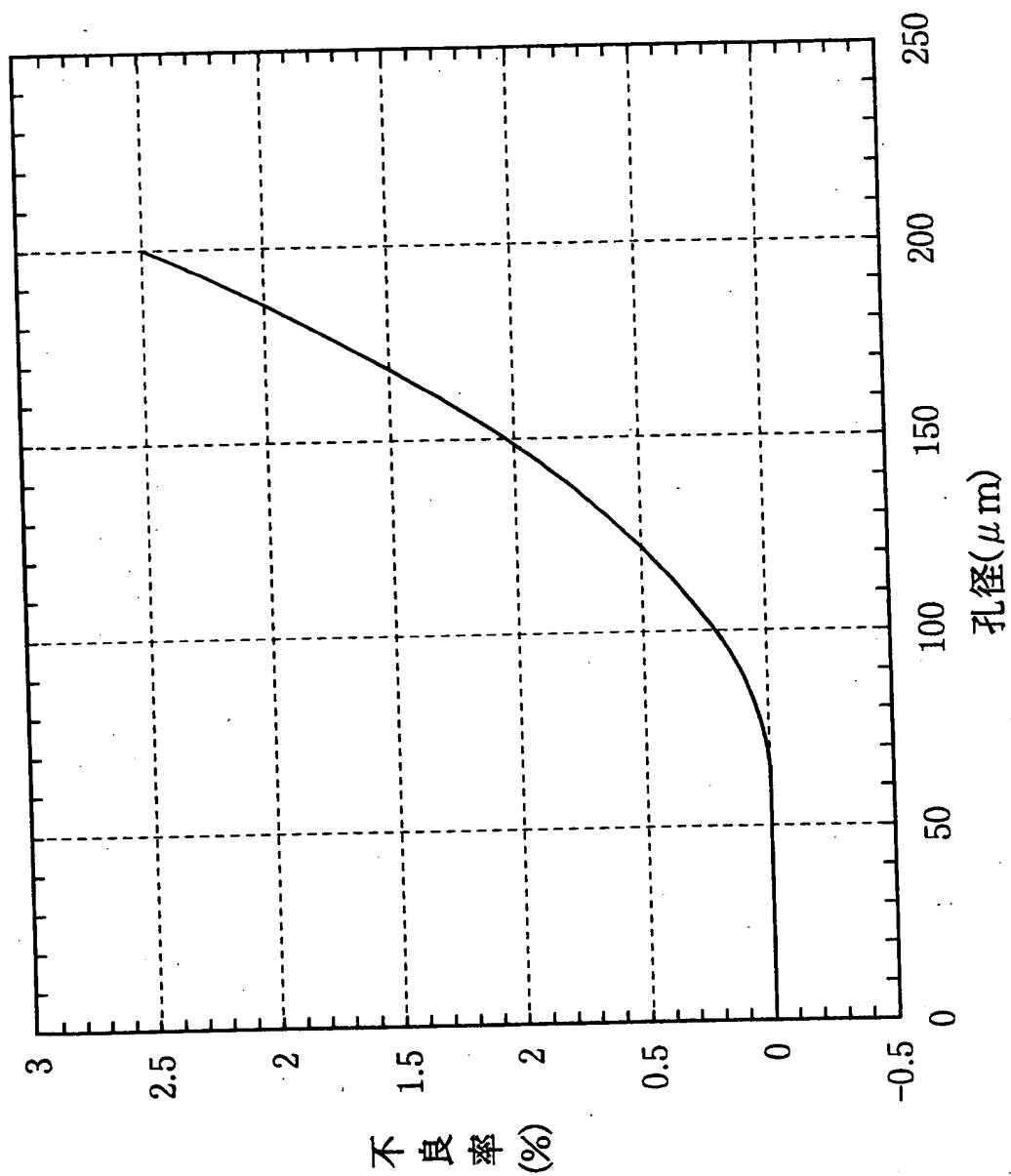
【図8】



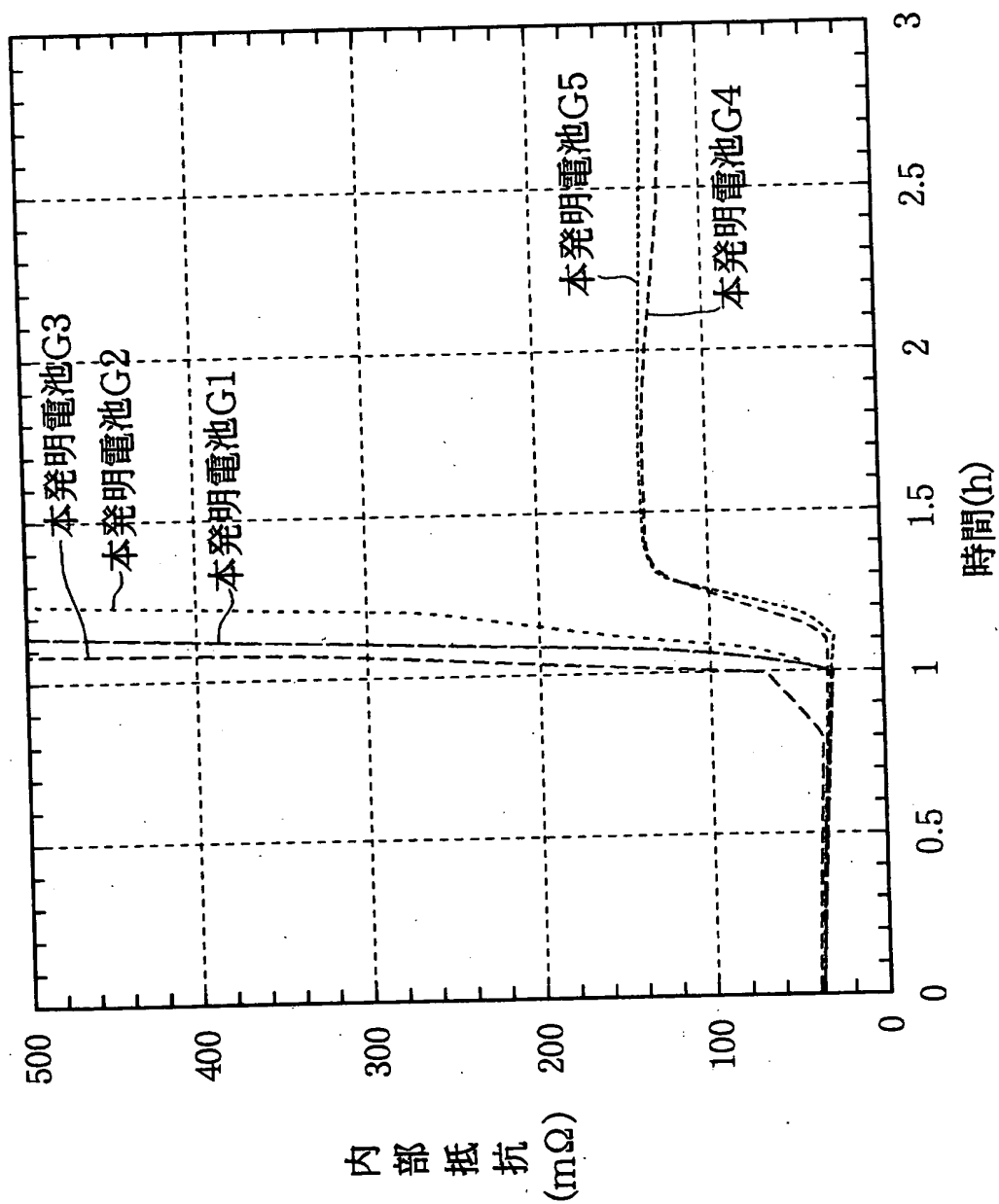
【図9】



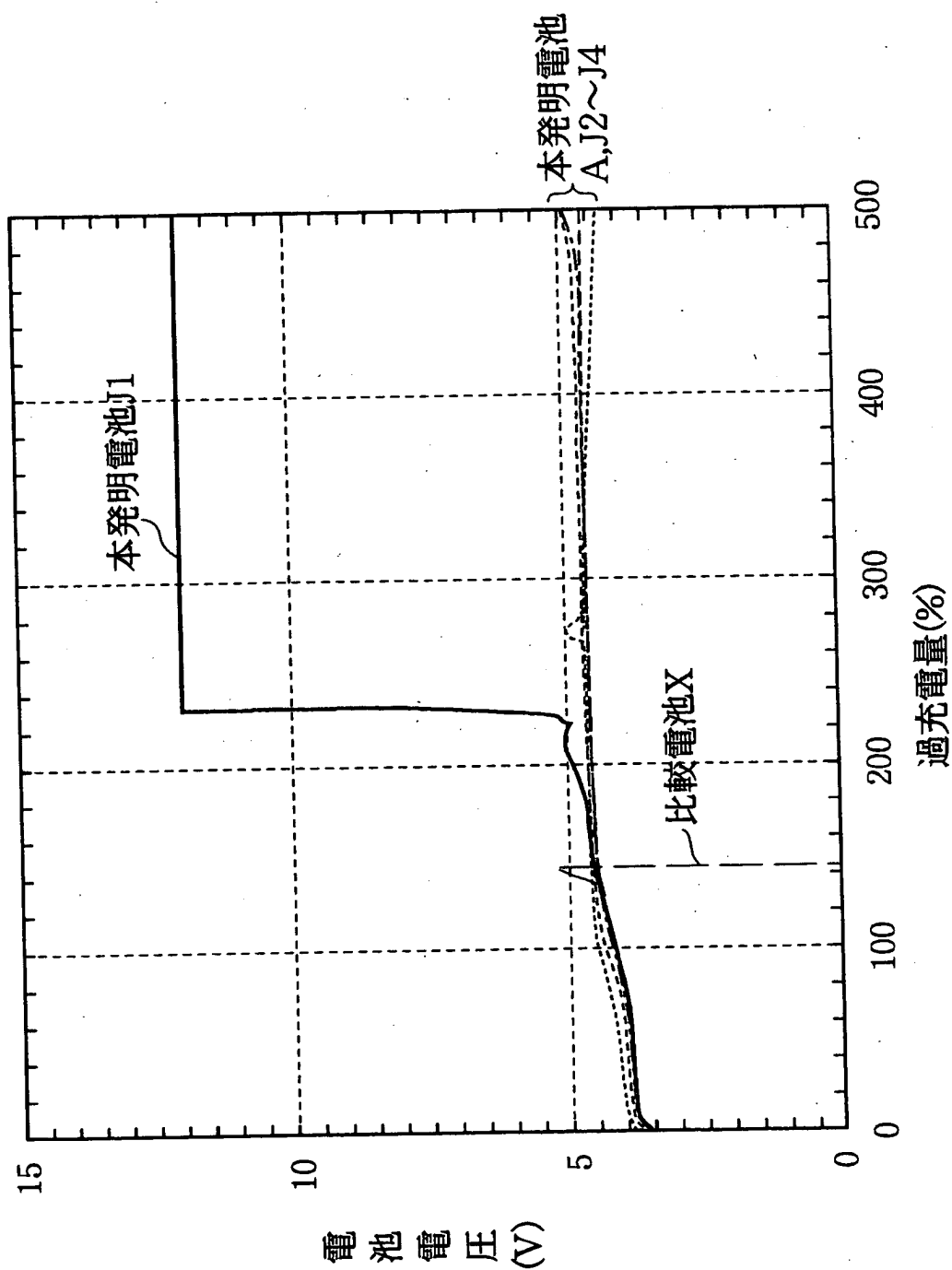
【図 10】



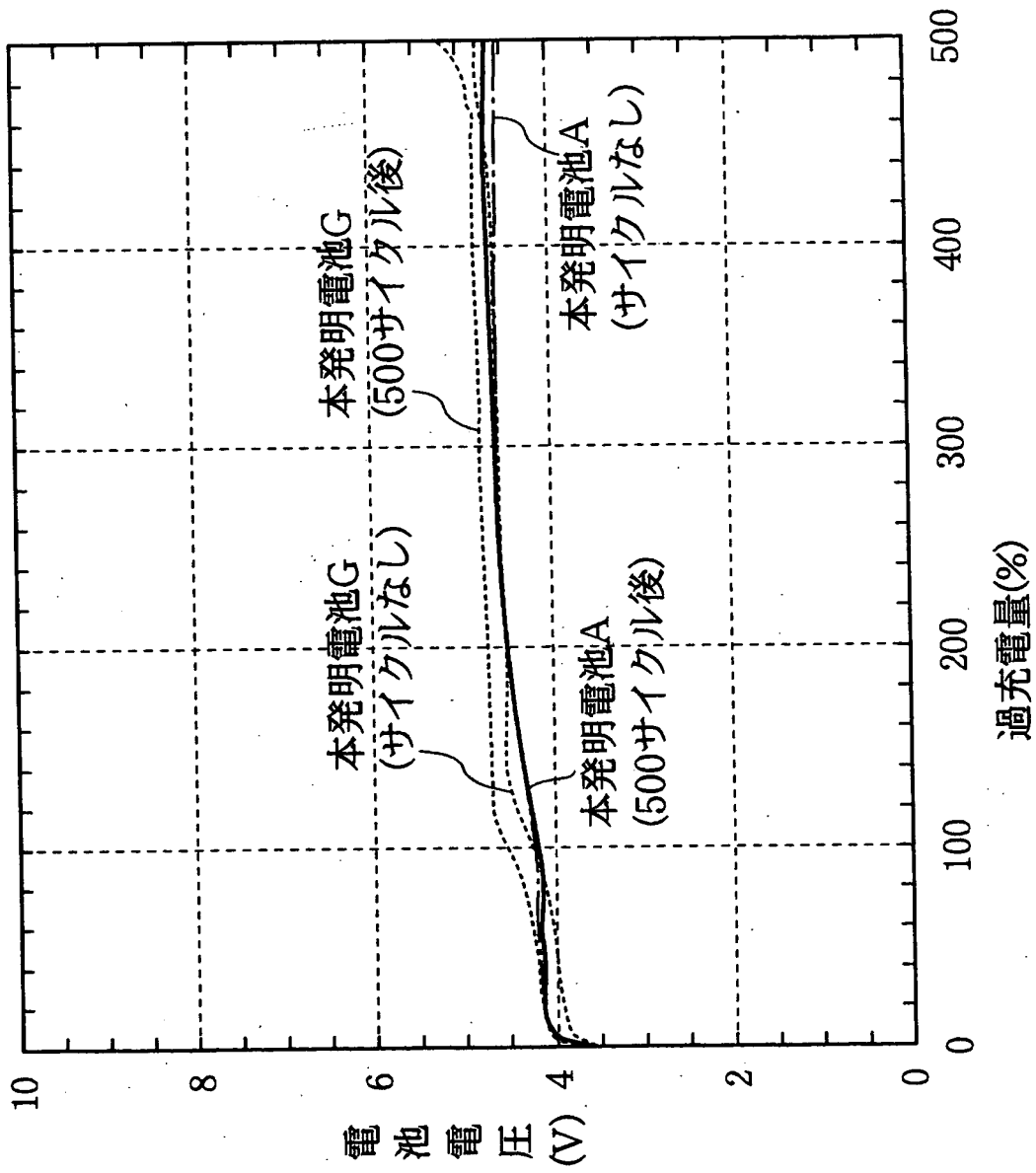
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 別個に作製した保護回路を組み込むのではなく、電池本来の機構を利用した自己完結的な手段でもって非水電解質二次電池の安全性の向上を図る。

【解決手段】 リチウムを挿入離脱可能な化合物を正極活物質とする正極と、リチウムを挿入離脱可能な材料を負極活物質とする負極と、非水電解質と、前記正負極の間に介装されたセパレータと、を有する非水電解質二次電池において、

前記セパレータには、リチウムデンドライトを挿通するための貫通孔が形成されていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

- | | |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月16日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成工業株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 2001年 1月 4日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名 | 旭化成株式会社 |